

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-204332
 (43)Date of publication of application : 04.08.1998

(51)Int.CI. C09D 5/03
 C09D133/06
 C09D163/00
 // C08F220/12
 C08F246/00
 C08G 59/36
 C08G 59/42
 C08G 59/68
 C09D157/06
 (C08F220/12
 C08F220/32
 C08F212/08)

(21)Application number : 09-318440 (71)Applicant : MITSUI CHEM INC
 (22)Date of filing : 19.11.1997 (72)Inventor : MIYAWAKI TAKAHISA
 MIZOGUCHI MITSUSACHI
 SEKI SHINJI
 MATSUMOTO TAKESHI
 KAWASAKI EIICHI

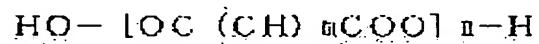
(30)Priority
 Priority number : 08310570 Priority date : 21.11.1996 Priority country : JP

(54) THERMOSETTING POWDER COATING COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a powder coating compsn. for topcoating that is stable during its storage, exhibits excellent low-temp. meltability and low-temp. curability in its application, and can form a coating film excellent in physical properties, by making the composition contain a copolymer formed from a glycidylated monomer having a double bond, styrene, and an unsatd. monomer having no carboxyl group nor t-butyl ester group, and an aliph. dicarboxylic anhydride curing agent, and a tin-base cure catalyst.

SOLUTION: The copolymer used is formed from 20-60wt.% glycidylated monomer having a double bond, 1-30wt.% styrene, and 10-79wt.% ethylenically unsatd. monomer having no carboxyl group nor t-butyl ester group. A straight-chain linear fatty acid condensate represented by formula I (wherein m is 4-20; and n≥2) is used as the curing agent. A compd. represented by formula II (wherein j+k is 2; X is a halogen, etc.; and R and R' are each an alkyl, etc.) is used as the cure catalyst.



R, S n X_k

II

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.05.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-204332

(13)公開日 平成10年(1998)8月4日

(51)Int.Cl.⁵
 C 0 9 D 5/03
 133/06
 163/00
 // C 0 8 F 220/12
 246/00

識別記号

F 1
 C 0 9 D 5/03
 133/06
 163/00
 C 0 8 F 220/12
 246/00

審査請求 未請求 請求項の数 8 OL (全 15 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平9-318440
 (22)出願日 平成9年(1997)11月19日
 (31)優先権主張番号 特願平8-310570
 (32)優先日 平8(1996)11月21日
 (33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000005887
 三井化学株式会社
 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
 (72)発明者 宮脇 孝久
 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
 化学株式会社内
 (72)発明者 潤口 光幸
 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
 化学株式会社内
 (72)発明者 関 真志
 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
 化学株式会社内
 (74)代理人 弁理士 若林 忠 (外4名)
 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 热硬化性粉体塗料組成物

(57)【要約】

【課題】 ①.塗膜形成前(貯蔵時)における優れた安定性、②.塗膜形成時における優れた低温溶融性/低温硬化性、③.塗膜形成後における優れた塗膜特性・物性を同時に発現できる熱硬化性粉体塗料組成物を提供する。

【解決手段】 グリシル基及び不飽和二重結合を分子内に有するエチレン性不飽和単量体(単量体(a-1))、ステレン(単量体(a-2))及び、その他の単量体(単量体(a-3))を特定条件で含む反応系でラジカル重合して得られる共重合体成分(A)、特定構造を有する脂肪族2価カルボン酸の直鎖線状酸無水物からなる硬化剤成分(B)、特定構造を有する硬化触媒成分(C)を含む熱硬化性粉体塗料組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 共重合体成分(A)、硬化剤成分(B)、及び、硬化触媒成分(C)を含有してなるトップコート用熱硬化性粉体塗料組成物であって、
单量体(a-1)、(a-2)及び(a-3)の合計100重量部に対して、
单量体(a-1)として、少なくとも1つのグリシジル基及び少なくとも1つの不飽和二重結合を分子内に有するエチレン性不飽和单量体20~60重量部、
单量体(a-2)として、スチレン1~30重量部、及び、
单量体(a-3)として、カルボキシル基及び第3ブチルエステル基のいずれをも分子内に有さないエチレン性不飽和单量体10~79重量部、を含む反応系でラジカル重合して得られる共重合体成分(A)、
下記一般式(1)で表される脂肪族2価カルボン酸の直鎖線状酸無水物を含有する硬化剤成分(B)

$$HO-[OC(CH)mCOO]n-H \quad (1)$$

$$(m=4 \sim 20, n \geq 2, \text{ それぞれ、自然数である。})$$
 並びに、
下記一般式(2)で表される化合物を含有する硬化触媒成分(C)

$R_s S_n X_s \quad (2)$

$$(j \text{ 及び } k \text{ は、 } j+k=2 \text{ となる。} 0 \text{ 又は自然数である。} X \text{ は、ハロゲン、OH、OR'、SR' 又はOCOR' \text{ である。} R \text{ 及び} R' \text{ は、それぞれ独立して、アルキル基又はアリール基である。})$$
 を含有してなることを特徴とするトップコート用熱硬化性粉体塗料組成物。

【請求項2】 共重合体成分(A)の共重合体の分子内に存在する官能基と硬化剤成分(B)の硬化剤の分子内に存在する官能基との当量比が、共重合体の分子内に存在するグリシジル基1当量に対して、硬化剤の分子内に存在するカルボキシル基及び酸無水物(アンヒドリド)基の合計が0.5~2.0当量となるものである請求項1に記載の熱硬化性粉体塗料組成物。

【請求項3】 共重合体成分(A)及び硬化剤成分(B)の合計100重量部に対して、硬化触媒成分(C)が0.005~3重量部含まれている請求項1または2に記載の熱硬化性粉体塗料組成物。

【請求項4】 一般式(1)で表される脂肪族2価カルボン酸の直鎖線状酸無水物が、(b-1)アゼライン酸、(b-2)セバシン酸、(b-3)エイコサン2酸、及び、(b-4)ドデカン2酸からなる群から選択された少なくとも1種の化合物から脱水縮合により誘導された化合物である請求項1~3の何れか一項に記載の熱硬化性粉体塗料組成物。

【請求項5】 一般式(2)で表される化合物からなる硬化触媒が、(c-1)ヘキサン酸第一錫塩、(c-2)オクタン酸第一錫塩、(c-3)ラウリル酸第一錫塩、及び、(c-4)ステアリン酸第一錫塩から

なる群から選択された少なくとも1種の触媒である請求項1~4の何れか一項に記載の熱硬化性粉体塗料組成物。

【請求項6】 一般式(1)で表される脂肪族2価カルボン酸の直鎖線状酸無水物の融点が40~150°Cである請求項1~5の何れか一項に記載の熱硬化性粉体塗料組成物。

【請求項7】 請求項1に記載の組成物を用いて熱硬化性粉体塗料を製造するための方法であって、少なくとも共重合体成分(A)、硬化剤成分(B)及び硬化触媒成分(C)を含む原料を溶融混練する工程、並びに、該溶融混練物を冷却し粉碎する工程を有することを特徴とする熱硬化性粉体塗料の製造方法。

【請求項8】 溶融混練工程は、40~130°Cの温度で行なう請求項7に記載の熱硬化性粉体塗料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、熱硬化性粉体塗料組成物に関し、さらに詳細には、優れた外観特性(平滑性、鮮映性等)、物理特性(耐衝撃性、耐擦傷性、密着性等)、耐候性や耐紫外線性、及び化学特性(耐酸性、耐溶剤性等)を有する焼付塗膜を発現し、かつ塗料の貯蔵安定性が優れ、低温溶融性/低温硬化性を有する熱硬化性粉体塗料組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

【エコロジー等の観点からの塗料の技術分野における研究開発動向と粉体塗料への期待】 従来、物の塗装は溶剤型の塗料が使用され、自動車用などの厳しい品質を要求される分野に使用するために、種々の要求が満足された塗料が開発され、使用されてきた。

【0003】 近年、塗料の技術分野において、ローカル又はグローバルな環境保全、労働安全衛生環境改善、火災や爆発の予防、省資源等、の観点から、溶剤型塗料にかわって、粉体塗料への変更が期待されてきた。そして、歴史的又は社会的要請により、粉体塗料の高機能化・多様化への期待が大きくなるに従い、粉体塗料にも、溶剤型塗料に匹敵する高度な塗膜性能(例えば、耐衝撃性、耐酸性・耐性等)が要求されるようになってきた。

【0004】 しかしながら、粉体塗料に要求される塗膜性能が厳しくなってきたにもかかわらず、必ずしも、このような要求を完全に満足する粉体塗料が上市されてきたとはいえない。

【0005】 【粉体塗料一般の技術的背景】 従来型の粉体塗料の具体例としては、例えば、ビスフェノールAを主体とするエポキシ樹脂及びポリエステル樹脂粉体塗料が挙げられる。しかしながら、これらは耐候性に問題があるばかりでなく、最近特に問題となってきた酸性雨に対する耐性にも問題があり、自動車車体塗装等の屋外で

の使用を前提とした用途に問題があった。

【0006】[アクリル樹脂系粉体塗料の技術的背景] 特開昭49-34546号には、グリシジル基を有するアクリル樹脂成分と、硬化剤成分である脂肪族二塩基酸との反応によって硬化させる塗料が開示されている。しかしながら、該粉体塗料は、硬化速度が必ずしも充分ではなく、高温かつ長時間の焼付け条件が不可欠であった。そして、該粉体塗料から形成した塗膜は、耐溶剂性、密着性等の物性が必ずしも充分ではなかった。

【0007】また、硬化触媒を用いない、このような技術では、粉体塗料組成物の官能基（アクリル樹脂成分；グリシジル基、硬化剤成分；カルボキシル基）の量を増加させることにより、塗膜形成時の架橋形成を改善し、もって低温溶融／低温硬化を達成しようと思図しても、上記と同様な問題や他の問題点が生じた。

【0008】また、特開平5-112743号には、少なくとも20重量%のグリシジル基を有する単量体と35～50重量%のスチレン単量体を含む系から合成したアクリル樹脂を含む樹脂成分を含む粉体塗料が開示されている。しかしながら、スチレン量が30重量%を超えると、塗膜の耐候性に問題が生じた。

【0009】また、特開平5-132634号には、アクリル樹脂成分として、グリシジル基を有する単量体及び第3ブチルアクリレート又は第3ブチルメタクリレートを含む系から合成された共重合体を、硬化剤成分として、上記特開平5-112743号に記載されたものと同様のものを用いて、従来技術と同様の硬化様式によって、塗膜形成させる技術が開示されている。しかしながら、アクリル樹脂成分については、単量体として、第3ブチルアクリレート又は第3ブチルメタクリレートを用いると、これらは、重合中にグリシジル基を有する他の単量体と副反応を起こしたり、重合中や回収中の脱溶剤時に熱分解を起こしたりして、好ましくない副反応の生成物であるゲル状物を生じやすい。このようなゲル状物を含有する粉体塗料組成物から塗膜を形成すると、塗膜表面に不均一なブツを生じる傾向がある。

【0010】また、米国特許3,919,346号及び米国特許3,919,347号には、アクリル樹脂成分として、グリシジル基を有する単量体、ヒドロキシル基を有する単量体を含む系から構成された共重合体を、硬化剤成分として、ジカルボン酸の無水物を使用し、架橋、硬化させる方法が開示されている。しかしながら、この発明においては、ヒドロキシル基を有している樹脂成分とジカルボン酸の無水物からなる硬化剤を使用しているため、塗料の貯蔵安定性に劣っていた。

【0011】[酸無水物基を有する化合物を硬化剤として含むアクリル樹脂系粉体塗料] 特開昭50-51542号に開示されている技術は、アクリル樹脂成分として、5～20重量%のグリシジル基を有する単量体を含む系から構成された共重合体を、ジカルボン酸、環状酸

無水物の硬化剤を使用して架橋、硬化させる方法である。しかし、グリシジル基を有する単量体を20重量%以下含む共重合体の場合には、得られた塗膜の架橋密度が不足しており、耐溶剤性、耐候性に劣っていた。

【0012】上記公知技術の問題点の解決を目的として多くの研究開発が推進されてきた。米国特許4,091,048号及び特公昭58-2983号には、グリシジル基を有する単量体を5～20重量%含むコポリマーと、酸無水物基から架橋、硬化させる塗料が開示されている。しかしながら、これらは、やはりグリシジル基を有する単量体を20重量%以下含むコポリマーを用いるので、得られた塗膜の架橋密度が不足であり、耐溶剤性や耐候性が必ずしも充分なものではなかった。

【0013】また、特に、特公昭58-2983号には、環状酸無水物（環状の酸無水物基を有する化合物）を硬化剤として採用した粉体塗料組成物に関する技術が開示されている。ここで、環状酸無水物は、芳香族系であっても、脂環族系であってもよい。しかしながら、上記環状酸無水物を硬化剤成分として採用した場合、樹脂成分／硬化剤成分間の低い相溶性、及び、樹脂成分／硬化剤成分間の低い架橋形成効率等、に関し問題があつた。

【0014】欧洲特許公開公報299,420号には、グリシジル基を含有するアクリル共重合体に、硬化剤としてポリマー骨格に酸無水物結合及び複数の酸官能基を有し、そして実質的にハロゲン原子を有しないポリオール変性ポリマー状ポリ酸無水物を使用した、変性ポリ酸無水物硬化剤含有パウダー被覆組成物が開示されている。しかしながら、該ポリオール変性ポリマー状ポリ酸無水物を硬化剤として用いた場合、焼き付け時の硬化が不十分で耐溶剤性及び耐擦傷性等の塗膜物性が不十分なだけでなく、塗料の貯蔵安定性等も不十分であった。

【0015】欧洲特許公開公報695,771号にはエポキシ官能性ペイント樹脂の硬化剤として、ポリイソシアネート変性のジカルボン酸（ポリ）無水物を使用する技術が開示されているが、該硬化剤を使用した場合、塗膜の耐候性等の耐性が不十分であった。

【0016】[硬化触媒を含むアクリル樹脂系粉体塗料の技術的背景] 特開昭63-165463号には、特定のグリシジル基官能性アクリル樹脂、脂肪族二塩基酸（無水物）及びアルキルチタネート化合物を主成分とする、低温で溶融・硬化し、しかも硬度耐衝撃性、耐屈曲性等に優れた塗膜を与える熱硬化性アクリル樹脂粉体塗料組成物が開示されている。すなわち、（A）（メタ）アクリル酸の炭素原子数1～14のアルキルエステルと、（メタ）アクリル酸のグリシジルエステルとを主成分として共重合させて得られるグリシジル基官能性アクリル樹脂、（B）脂肪族二塩基酸（好ましくはアジピン酸、セバシン酸、デカン2酸、ムコン酸等）もしくはその環状酸無水物、及び（C）式Ti(OR)₄（Rは、

炭素原子数15～20のアルキル基)で示されるアルキルチタネート化合物(例:テトラベントデシルチタネート等)、を主成分とする熱硬化性アクリル樹脂粉体塗料が開示されている。

【0017】ここにおいて、アルキルチタネート化合物は、粉体塗料組成物の塗膜形成時において、低温における樹脂成分／硬化剤成分間の架橋形成反応を触媒する機能を有し、低温溶融性／低温硬化性を有意に発現する効果を有するものと思料される。しかしながら、この発明に関しては、必ずしも、低温溶融性／低温硬化性、貯蔵安定性等に関し充分なものではなかった。

【0018】特開平8-231893号にはグリシジル基含有アクリル共重合体(A)、脂肪族多価カルボン酸(B)、並びに、脂肪族多価カルボン酸線状酸無水物(C)またはこれに3級アミン化合物と有機酸との塩(D)及び／又は融点が20°C～150°Cの3級アミン化合物(E)を含む熱硬化性粉体塗料組成物が開示されている。

【0019】しかしながら、この発明に関しては貯蔵安定性や低温硬化性に関し、充分だと言えるものではなく、特開平8-231893号に開示されているように、脂肪族多価カルボン酸が共存している粉体塗料組成物に3級アミン化合物と有機酸との塩及び／又は融点が20°C～150°Cの3級アミン化合物を硬化触媒として用いた場合、気温40°C、相対湿度90%程度の比較的高温多湿条件での貯蔵条件下では、貯蔵中にグリシジル基とカルボキシル基の高い反応性により、ゲル化を起こしたり、塗膜外観が不良になるなどの問題が生じた。また、通常の焼き付け条件よりもさらに厳しい温度で焼き付けた際に塗膜の黄変が顕著になるなどの問題点があった。

【0020】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記従来技術の問題点に鑑み、従来技術によっては達成することが困難であった、

- ① 塗膜形成前(貯蔵時)における、優れた安定性、
- ② 塗膜形成時における、優れた低温溶融性／低温硬化性
- ③ 塗膜形成後における、優れた塗膜特性・物性、

を同時発現することができる熱硬化性粉体塗料組成物を提供することにある。

【0021】また、本発明の更なる目的は、その様な優れた熱硬化性粉体塗料を良好に製造できる方法を提供することにある。

【0022】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、共重合体成分(A)、硬化剤成分(B)、及び、硬化触媒成分(C)を含有してなるトップコート用熱硬化性粉体塗料組成物であって、単量体(a-1)、(a-2)及び(a-3)の合計100重量部に対して、単量体(a-

1)として、少なくとも1つのグリシジル基及び少なくとも1つの不飽和二重結合を分子内に有するエチレン性不飽和单量体20～60重量部、单量体(a-2)として、スチレン1～30重量部、及び、单量体(a-3)として、カルボキシル基及び第3ブチルエステル基のいずれをも分子内に有さないエチレン性不飽和单量体10～79重量部、を含む反応系でラジカル重合して得られる共重合体成分(A)、下記一般式(1)で表される脂肪族2価カルボン酸の直鎖線状酸無水物を含有する硬化剤成分(B)

$\text{HO}-[\text{OC}(\text{CH}_m\text{COO})_n-\text{H}] \quad (1)$
(m=4～20、n≥2の、それぞれ、自然数である。)並びに、下記一般式(2)で表される化合物を含有する硬化触媒成分(C)

$\text{R}_j\text{S}_k\text{X}_l \quad (2)$
(j及びkは、j+k=2となる、0又は自然数である。Xは、ハロゲン、OH、OR'、SR'又はOCOR'である。R及びR'は、それぞれ独立して、アルキル基又はアリール基である。)を含有してなることを特徴とするトップコート用熱硬化性粉体塗料組成物により達成できる。

【0023】また、本発明の本発明の更なる目的は、上記本発明の組成物を用いて熱硬化性粉体塗料を製造するための方法であって、少なくとも共重合体成分(A)、硬化剤成分(B)及び硬化触媒成分(C)を含む原料を溶融混練する工程、並びに、該溶融混練物を冷却し粉碎する工程を有することを特徴とする熱硬化性粉体塗料の製造方法により達成できる。

【0024】本発明は、上記成分(A)、(B)及び(C)を併用する点、並びに、特定のスチレン含有率の成分(A)を使用する点、特定の硬化触媒成分(C)を使用する点において、特に特徴的であり、これらの組成、組成比を制御することにより、より高度な作用効果を発揮することができる。

【0025】本発明の熱硬化性粉体塗料組成物は、特に、自動車の車体、及び、自動車部品(アルミホイール、ワイパー、ビラー、ドアハンドル、フェンダー、ボンネット、エアスポイラー、スタビライザー、フロントグリル等)の塗装-特に、上塗り塗装(トップコート)に好適に適用される。

【0026】上記トップコートの塗膜には、

- ① 外観特性(平滑性、鮮映性等)、
- ② 物理特性(耐衝撃性、耐擦傷性、密着性等)、
- ③ 化学特性(耐酸性、耐酸性雨、耐溶剤性、耐ピッチ等)、

④ 耐候性や耐紫外線性、
に關し、厳しい品質を要求されるが、本発明の熱硬化性粉体塗料組成物は、粉体塗料であるにもかかわらず、そのような要求に充分に応えることができる。

【0027】また、本発明の熱硬化性粉体塗料組成物

は、水性下塗り塗料の上に塗装、焼き付けした場合においても、上記の優れた性能を発揮することができる。

【0028】

【発明の実施の形態】

【共重合体成分 (A)】本願の特許請求の範囲及び明細書において、共重合体とは、ランダム共重合体、交替共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体等のいずれでもよく、また高分子は線状、大環状、分歧状、星形、三次元網目状等のいずれでもよい。

【0029】【単量体 (a-1)】本発明において共重合体成分 (A) 中に共重合されるグリシジル基と不飽和二重結合を有する単量体 (a-1) としては、グリシジル基及び不飽和二重結合を実質的に併せ有する化合物であれば特に制限されない。

【0030】単量体 (a-1) の具体例としては、例えば、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、 β -メチルグリシジルアクリレート、 β -メチルグリシジルメタクリレート、N-グリシジルアクリル酸アミド、アリルグリシジルエーテル、ビニルスルфон酸グリシジル等が挙げられる。この中では、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートが好ましい。これらは、単独で又は2種類以上を併せて用いることができる。

【0031】単量体 (a-1) の使用量は、単量体 (a-1)、(a-2) 及び (a-3) の合計 100 重量部に対して、20~60 重量部であり、25~50 重量部が好ましい。単量体 (a-1) の使用量が 20 重量部を超えると、得られる塗膜の架橋密度が高く、耐衝撃性や耐擦傷性、耐溶剤性等の塗膜特性が良好で好ましい。単量体 (a-1) の使用量が 60 重量部以下にすれば、平滑性や鮮映性等の塗膜外観が良好で好ましい。

【0032】【単量体 (a-2)】共重合体成分 (A) 中に共重合されるスチレン成分 (単量体 (a-2)) の使用量は、単量体 (a-1)、(a-2) 及び (a-3) の合計 100 重量部に対して、1~30 重量部であり、10~30 重量部が好ましく、10~20 重量部がさらに好ましい。スチレン成分は、塗膜の光沢性や平滑性等の特性、塗料組成物の貯蔵安定性に寄与する。スチレン成分の使用量が 1 重量部未満では、スチレンに起因する効果が減少し、30 重量部を超えると、塗膜の耐候性が低下する傾向がある。

【0033】【単量体 (a-3)】共重合体成分 (A) に共重合されるエチレン性不飽和単量体 (a-3) としては、実質的に、単量体 (a-1) 及び (a-2) と異なり、カルボキシル基及び第3 プチルエステル基のいずれをも分子内に有さず、ラジカル重合可能な不飽和基を有する化合物であれば使用することができ、1種又はそれ以上を併用してもよい。

【0034】単量体 (a-3) の具体例としては、例えば、カルボン酸エステル類、不飽和炭化水素類、ニトリ

ル類、アミド類等が挙げられ、これらの中では、カルボン酸エステル類が好ましく、第1級又は第2級アルコールとアクリル酸又はメタクリル酸とのエステルがより好ましい。

【0035】第1級又は第2級アルコールとアクリル酸又はメタクリル酸とのエステルの具体例としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ドデシルアクリレート、ステアリルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート、フェニルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシブロピルアクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、1, 4-ブタンジオールモノアクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレートのようなアクリル酸誘導体、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、フェニルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシブロピルメタクリレート、ヒドロキシブチルメタクリレート、1, 4-ブタンジオールモノメタクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレートのようなメタクリル酸誘導体、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類、マレイン酸、イタコン酸などのジカルボン酸エステル類、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、 t -ブチルスチレン、ビニルアニソール、ビニルナフタレン、ジビニルベンゼン、クロロスチレン等のような不飽和炭化水素類、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル等のニトリル類、アクリラミド、メタクリラミド、ビニラミド、N-メチロールアクリラミド、N-メチロールメタクリラミド、ジアセトンアクリラミド、ジアセトンメタクリラミド等のアミド類、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ふっ化ビニル、モノクロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、クロロブレン等のハロゲン化エチレン系不飽和単量体類、エチレン、プロピレン、イソブレン、ブタジエン、炭素原子数 4 乃至 20 の α -オレフィン又はジエン類、ラウリルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテル類、ビニルビロリドン、4-ビニルビロリドン等の含窒素ビニル類などを包含するエチレン系不飽和単量体が挙げられ、これらは 1 種又は 2 種以上を組み合わせて使用することができる。

【0036】単量体 (a-3) の使用量は、単量体 (a-1)、(a-2) 及び (a-3) の合計 100 重量部に対して、10~79 重量部であり、10~70 重量部が好ましく、30~65 重量部がさらに好ましい。

【0037】【共重合】共重合体成分 (A) の共重合の

際に、一般的には、単量体 (a-3) として、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸等のカルボキシル基を有する化合物を用いる場合、重合中にゲル化したり、塗膜形成後の塗膜上にブツが発生する場合があるので好ましくない。

【0038】また、共重合体成分 (A) の共重合の際に、通常、単量体 (a-3) として、t-ブチル (メタ) アクリレートを用いる場合、脱溶剤時や塗料組成物調製時の加熱により共重合体成分 (A) の t-ブチル基の分解が起こり、カルボキシル基を発生し、上記と同様の問題が生ずる場合があるので好ましくない。

【0039】共重合体成分 (A) の F_{ox} の式により得たガラス転移点 (T_g) 計算値は、約 20 ~ 約 100 °C が好ましく、約 30 ~ 約 90 °C がさらに好ましく、約 50 ~ 約 80 °C が特に好ましい。 T_g を 20 °C 以上にすれば、塗料組成物の貯蔵安定性が向上する傾向がある。

【0040】[ガラス転移点計算値～ヘテロポリマーのガラス転移点 (T_g) の評価] 特定の単量体組成を有する重合体のガラス転移点 (T_g) は、 F_{ox} の式により計算により求めることができる。ここで、 F_{ox} の式とは、共重合体を形成する個々の単量体について、その単量体の単独重合体の T_g に基づいて、共重合体の T_g を算出するためのものであり、その詳細は、Bulletin of the American Physical Society, Series 2 1巻・3号・123頁 (1956年) に記載されている。

【0041】 F_{ox} の式による共重合体の T_g を評価するための基礎となる各種エチレン性不飽和単量体についての T_g は、例えば、新高分子文庫・第7巻・塗料用合成樹脂入門 (北岡協三著、高分子刊行会、京都、1974年) 168 ~ 169頁の表 10-2 (塗料用アクリル樹脂の主な原料単量体) に記載されている数値を採用することができる。

【0042】その記載は全て、引用文献及び引用範囲を明示したことにより本出願明細書の開示の一部とし、明示した引用範囲を参照することにより、本出願明細書に記載した事項又は開示からみて、当業者が直接的かつ一義的に導き出せる事項又は開示とする。

【0043】[共重合体成分 (A) の合成法] 共重合体成分 (A) の合成法は、実質的に所望の特性を有するものが得られるのであれば、特に限定されない。

【0044】共重合体成分 (A) は、公知・公用の常法により合成することができる。例えば、溶液重合法、乳化重合法、懸濁重合法、塊状重合法を包含するラジカル重合法により調製することができるが、特に、溶液重合法が好適に用いられる。

【0045】[共重合体成分 (A) の分子量] 共重合体成分 (A) の分子量を調整する方法としては、ドシルメルカブタンなどのメルカブタン類、ジベンゾイルスルフィドなどのジスルフィド類、チオグリコール酸 2-エ

チルヘキシルなどのチオグリコール酸の炭素原子数 1 ~ 18 のアルキルエステル類、四臭化尿素などのハロゲン化炭化水素類の連鎖移動剤、イソプロピルアルコール、イソプロピルベンゼン、トルエン等の連鎖移動効果の大きな有機溶剤の存在下に重合する等の手段を用いることができる。

【0046】共重合体成分 (A) の数平均分子量は、約 1,000 ~ 約 30,000 が好ましく、約 2,000 ~ 約 20,000 がより好ましく、約 2,500 ~ 約 6,000 が特に好ましい。数平均分子量が約 1,000 以上であると、一般的には、塗料組成物の貯蔵安定性が良好で好ましい。

【0047】共重合体成分 (A) の数平均分子量は、ゲルバーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により、ポリスチレンを標準として評価した。

【0048】[硬化剤成分 (B)] 本発明において、脂肪族 2 個カルボン酸の直鎖線状酸無水物は、実質的に、分子内にカルボキシル基を有する、線状のオリゴ又はポリの脂肪族の酸無水物 (アンヒドリド) であって、分子内に実質的に存在するカルボキシル基及び酸無水物 (アンヒドリド) 基を少なくとも 2 個有する化合物であれば、特に制限されず、1 種類又は 2 種類以上を用いることができる。

【0049】また、脂肪族 2 個カルボン酸等の脂肪族多価カルボン酸等が直鎖線状酸無水物に不純物として残存している場合があるが、熱硬化性粉体塗料組成物に悪影響を与えない範囲であれば残存していても良い。

【0050】脂肪族 2 個カルボン酸の直鎖線状酸無水物は、融点が約 40 ~ 約 150 °C の範囲にあるように調製することが好ましい。一般的には、脂肪族 2 個カルボン酸の直鎖線状酸無水物の融点が約 40 °C 以上で塗料組成物の耐ブロッキング性が向上する傾向にある。また一般的には、脂肪族 2 個カルボン酸の直鎖線状酸無水物の融点が約 150 °C 以下で塗料の加熱流動性が向上する傾向があり、得られる塗膜について、平滑性等の外観特性が向上する傾向にある。

【0051】この脂肪族 2 個カルボン酸の直鎖線状酸無水物は、下記一般式 (1) で表される。

【0052】

40 $HO - [OC(CH_2)_mCOO]_n - H \quad (1)$
($m = 4 \sim 20$ 、 $n \geq 2$ の、それぞれ、自然数である。) なお、 n の上限は 20 程度であることが好ましい。

【0053】脂肪族 2 個カルボン酸の直鎖線状酸無水物の具体例としては、例えば、コハク酸、アジビン酸、アゼライン酸、セバシン酸、エイコサン 2 酸及びドデカン 2 酸等の脂肪族 2 個カルボン酸の中から選択された少なくとも 1 種の化合物から脱水縮合により誘導された直鎖線状結合物が挙げられる。これらのうち、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン 2 酸、エイコサン 2 酸の脱水

直鎖線状縮合物がさらに好ましい。

【0054】脂肪族2価カルボン酸の直鎖線状酸無水物として、2種類以上の脂肪族2価カルボン酸の脱水縮合により誘導された直鎖線状酸無水物を使用することもできる。

【0055】[脂肪族2価カルボン酸の直鎖線状酸無水物]「脂肪族2価カルボン酸の直鎖線状酸無水物」なる語の概念には、「ポリマー状ポリ酸無水物」、「ポリマー骨格に酸無水物基を含有し、かつ、複数の酸官能基を含有する、ポリマー状ポリ酸無水物」、「脂肪族カルボン酸のポリ酸無水物」、「polymeric polyanhydride」、「polymeric polyanhydride containing anhydride linkages in the polymeric backbone」及び「polyanhydride of aliphatic carboxylic acids」等をも包含する。

【0056】無水こはく酸や無水フタル酸のような、多価カルボン酸の環状酸無水物を、共重合体成分(A)と反応させると、該酸無水物は、共重合体成分(A)分子中の特定のグリシジル基のエボキシ環とのみ反応する確率が高いため、複数の共重合体成分(A)分子を橋架けする効果が小さいので、この化合物の使用は、通常、好ましくない。

【0057】本出願の明細書で用いる「アンヒドリド」、「アンヒドリド基」、「アンヒドリド結合」及び「ポリアンヒドリド」なる語の概念には、「MARUZEN高分子大辞典—Concise Encyclopedia of Polymer Science and Engineering (Kroschwitz 編、三田 達監訳、丸善、東京、1994年)」・996～998頁の「ポリアンヒドリド」の項に記載されているそれぞれの語に関する概念をも包含する。

【0058】その記載は全て、引用文献及び引用範囲を明示したことにより本出願明細書の開示の一部とし、明示した引用範囲を参照することにより、本出願明細書に記載した事項又は開示からみて、当業者が直接的かつ一義的に導き出せる事項又は開示とする。

【0059】なお、ポリアンヒドリドは、生分解性バイオ(メディカル)ポリマー材料及び該材料のドラッグデリバリーシステムへの応用に関する研究開発が旺盛であった1980年代初頭、MITの研究者たちにより精力的に研究され、注目されるようになった。

【0060】脂肪族2価カルボン酸の直鎖線状酸無水物は、例えば、溶融重縮合、溶液重縮合、界面重縮合などの方法によって合成することができる。

【0061】脂肪族2価カルボン酸の線状酸無水物の使用量は、共重合体成分(A)中のグリシジル基1当量に対して、脂肪族2価カルボン酸の直鎖線状酸無水物の分子内に存在するカルボキシル基及び酸無水物基が約0.

5～約2.0当量が好ましく、約0.7～約1.2当量がより好ましい。脂肪族2価カルボン酸の直鎖線状酸無水物の使用量が上記範囲であれば、得られた塗膜は外観が良好で、耐溶剤性、耐衝撃性、耐候性等の特性が優れている。

【0062】[硬化触媒成分(C)] 硬化触媒成分(C)は、共重合体成分(A)及び硬化剤成分(B)と併用することによって、塗料の貯蔵安定性を損なわずに、成分(C)を用いない場合と比較して、塗料焼き付け条件がより低温、短時間で、かつ良好な塗膜物性のものを実質的に得ることができるものであれば特に制限されない。

【0063】本発明において、硬化触媒成分(C)は、下記一般式(2)



(j及びkは、j+k=2となる、0又は自然数である。Xは、ハロゲン、OH、OR'、SR'又はOCOR'である。R及びR'は、それぞれ独立して、アルキル基又はアリール基である。)で示される化合物からなり、1種類又は2種類以上を用いることができる。なおR及びR'がアルキル基の場合、その炭素原子数は6～18程度が好ましい。

【0064】上記の化合物の好ましい具体例としては、例えば、ヘキサン酸第一錫塩、オクタン酸第一錫塩、ラウリル酸第一錫塩、ステアリン酸第一錫塩、2-エチルヘキサン酸第一錫塩、塩化第一錫塩、臭化第一錫塩等が挙げられる。

【0065】特に、より好ましい具体例としては、例えば、ヘキサン酸第一錫塩、オクタン酸第一錫塩、ラウリル酸第一錫塩、ステアリン酸第一錫塩等が挙げられる。

【0066】硬化触媒の他の具体例としては、例えば、4級アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ホスフィン、イミダゾール、アミン、メラミン系の化合物が挙げられるが、粉体塗料組成物の態様によっては、これらの化合物が、粉体塗料組成物の貯蔵安定性や塗膜特性(平滑性等の外観)に関し、問題となる場合がある。

【0067】一方、本発明に使用する硬化触媒成分(C)は、粉体塗料の貯蔵時には硬化促進効果を殆ど示さず、粉体塗料の貯蔵安定性(化学的安定性)も良好であるが、100°C以上の粉体塗料の焼き付け温度領域では硬化促進効果が顕著に発現する。

【0068】硬化触媒成分(C)の使用量は、一般的には、共重合体成分(A)及び硬化剤成分(B)の合計100重量部に対して、約0.005～約3重量部が好ましく、約0.01～約2重量部がより好ましい。硬化触媒成分(C)の使用量を3重量部以下にすれば、一般に、塗料組成物の貯蔵安定性が良好で、硬化反応が適当な速さで、塗膜の平滑性、塗料の貯蔵安定性が保たれる。

【0069】[硬化触媒成分(C)の特徴] 硬化触媒成

分(C)は、特に温度40°C、相対湿度90%以上のような、温度及び湿度の高い条件下においても塗料の貯蔵安定性が損なわれない点、塗料の焼き付け温度領域に達すると硬化促進効果が顕著に発現する点で特徴的である。硬化触媒として、特開平5-112743号及び特開平5-132634号に開示されているような、第三アミン又は、カルボン酸の金属塩であるオクタン酸ナトリウムやステアリン酸カルシウムを、成分(A)及び(B)と併用した場合、低温溶融性/低温硬化性と貯蔵安定性の両方を満足することは困難である。

【0070】[添加剤] 本発明においては、通常、塗料に添加される種々の添加剤を使用できる。

【0071】例えば、本発明の粉体塗料組成物には、目的に応じ、適宜、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミドなどを包含する合成樹脂組成物、繊維素又は繊維素誘導体などを包含する天然樹脂又は半合成樹脂組成物を配合して塗膜外観又は塗膜物性を向上させることができる。

【0072】また例えば、本発明の粉体塗料には、目的に応じ、適宜、顔料、流動調整剤、チクソ剤(チクソトロピー調整剤)、帶電調整剤、表面調整剤、光沢付与剤、ブロッキング防止剤、可塑剤、紫外線吸収剤、ワキ防止剤、酸化防止剤等の添加剤を配合することもできる。

【0073】[粉体塗料組成物の混練について] 成分(A)及び(B)、又は成分(A)、(B)及び(C)を含む組成物を機械的に混練する際の被混練物の温度は、実質的に均一な粉体塗料組成物を調製できれば特に制限されない。

【0074】溶融混練装置としては、通常、加熱ロール機、加熱ニーダー機、押出機(エクストルーダー)等を使用する。

【0075】本発明の熱硬化性粉体塗料組成物を配合する方法の具体例としては、ロール機、ニーダー機、ミキサー(パンパリー型、トランスファー型等)、カレンダー設備、押出機(エクストルーダー)等の混練機や捏和機を、適宜、組み合わせ、各工程の条件(温度、溶融若しくは非溶融、回転数、真空雰囲気、不活性ガス雰囲気等)を、適宜、設定して、充分に均一に混合し、その後、粉碎装置により、均一な微細粉末状態の粉体塗料組成物を得る方法を採用することができるが、これらに限定されるものではない。

【0076】本発明の粉体塗料組成物に添加剤等を加える配合混練工程の一態様を例示すると、本発明の熱硬化性粉体塗料組成物に、必要に応じ、ブロッキング防止剤、表面調整剤、可塑剤、帶電調整剤、顔料、充填剤、増量剤等の添加剤を加え、約40~約130°Cの範囲で、充分に溶融混練し、冷却後、適当な粒度(通常、約100メッシュ以下)に均一に粉碎し、粉体塗料を得る。

【0077】[塗装方法及び焼付方法] 粉碎により得られた粉体塗料は、塗装対象物に付着せしめ、加熱、熱硬化させ塗膜を形成させる。

【0078】本発明の熱硬化性粉体塗料組成物を塗装する方法の具体例としては、例えば、静電塗装法、流動浸漬法等、公知の塗装方法が挙げられる。

【0079】また、本発明の熱硬化性粉体塗料組成物を上塗り塗料として用いる場合、その下塗り塗料として、従来の溶剤型塗料のみならず、水性塗料を用いた場合においても、焼き付け後の塗膜は溶剤型塗料を用いた場合と同様に、本発明の塗料は優れた特性を有する。

【0080】即ち、水性下塗り塗料(顔料入り及び/又は金属粉入りを含む)を塗装し、所定の時間乾燥させた後、本発明の熱硬化性粉体塗料組成物を上記の方法によって下塗り塗料の上に付着せしめ、加熱して熱硬化させ塗膜を形成させる。

【0081】本発明の熱硬化性粉体塗料組成物の焼付けは、通常100~200°Cの範囲内の温度で行なう。好ましくは約100~約160°C、さらに好ましくは約120~約150°Cの温度において、通常約10~約60分間行なうことにより、共重合体成分(A)と硬化剤成分(B)の架橋反応を行なうことができる。焼付け後、室温まで冷却し、優れた特性を有する塗膜を得ることができる。

【0082】本発明の熱硬化性粉体塗料組成物を適用し得る塗装方法は、自動車の車体又は自動車部品へも用いられる。特に、この自動車の車体又は自動車部品のトップコートとして、非常に有用である。

【0083】[語「誘導体」の概念] 本出願の特許請求の範囲及び明細書において用いる「誘導体」なる語の概念には、特定の化合物の水素原子が、他の原子あるいは原子団Zによって置換されたものを包含する。

【0084】ここでZは、少なくとも1個の炭素原子を含む1価の炭化水素基であり、より具体的には、脂肪族、実質的に芳香族度の低い脂環族、これらを組み合わせた基、又はこれらが水酸基、カルボキシル基、アミノ基、窒素、硫黄基、りんなどで結合されるような残基であってもよく、これらのうち特に、狭義の脂肪族系の構造のものが好ましい。

【0085】Zは、上記のものに、例えば、水酸基、アルキル基、シクロアルキル基、アリル基、アルコキシル基、シクロアルコキシル基、アリルオキシル基、ハロゲン(F、Cl、Br等)基等が置換した基であってもよい。

【0086】これらの置換基を適宜選択することにより、本発明の粉体塗料組成物により形成される塗膜の諸特性を制御することができる。

【0087】[語「貯蔵安定性」の概念] 本出願の明細書において用いる「貯蔵安定性」なる語の概念には、粉体塗料の物理的な安定性(耐ブロッキング性)及び化学

的な安定性（耐固相反応性）を包含する。

【0088】

【実施例】以下に説明する実施例、製造例及び態様は、本発明の内容の理解を支援するためのものであって、その記載によって、本発明が何ら限定される性質のものではない。説明中「部」及び「%」は、特に説明のない限り重量での値である。

【0089】【製造例1】共重合体成分(A)の製造
攪拌機、温度計、還流コンデンサー及び窒素導入管を備えた4つ口フラスコにキシレン6.7部を装入し、還流温度まで攪拌しながら昇温した。還流温度まで達した後、表-1に示す单量体と、重合開始剤であるt-ブチル-バーオキシ-2-エチルヘキサノエート（商品名バーブチルO、日本油脂株式会社製）を、5時間にわたり滴下し、さらにその後1時間保持した後、100°Cにて*

表-1 製造例1：共重合体成分(A)の製造

	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
ST	10.0	20.0	0	45.0	10.0
MMA	39.3	32.1	43.5	10.6	0
nBMA	10.7	0	16.5	4.4	0
iBMA	0	17.9	0	0	75.0
GMA	40.0	30.0	40.0	40.0	15.0
PB-O	4.0	3.8	3.5	4.2	3.8
Tg	70	71	65	75	60
Mn	3200	2700	2800	3800	2500

[凡例]

ST：ステレン

MMA：メチルメタクリレート

nBMA：n-ブチルメタクリレート

iBMA：isoブチルメタクリレート

GMA：グリシジルメタクリレート

PB-O：t-ブチル-バーオキシ-2-エチルヘキサノエート。

【0093】【製造例2】脂肪族2価カルボン酸の直鎖線状酸無水物の製造

ドデカン2酸1モル、無水酢酸0.8モルを反応容器に装入し、150°Cまで昇温し、無水酢酸が系外に流失しないように、生成してくる酢酸を真空ラインで除去しながら、5時間反応させた。その後、直ちに冷却し、白色の固体物を回収し、ドデカン2酸の直鎖線状無水物を得た。この化合物の融点は73~82°Cであった。

【0094】また、セバシン酸の直鎖線状無水物についても、セバシン酸を用いて同様の方法で製造して融点72~81°Cのものを得た。さらに、他のカルボン酸直鎖線状無水物についても同様の方法で製造した。

【0095】【性能評価】後に説明する実施例及び比較例で得た粉体塗料は、下記の方法で評価した。

(1) 平滑性

* バーブチルOを0.5部滴下し2時間保持した。得られた重合溶液から溶剤を除去することにより、共重合体成分(A-1)を得た。

【0090】また、表-1に示すように、モノマーの種類及びモノマー組成を変化させて各種の共重合体成分(A-2)~(A-5)を得た。

【0091】共重合体の諸物性は、以下の方法により測定した。

(1) ガラス転移温度(Tg)；モノマー組成に基き、

10 F_{ox}の式に計算により求めた。

(2) 数平均分子量(Mn)；GPCにより、ポリスチレンを標準として測定した。

【0092】

【表1】

塗膜外観を観察し、特に平滑性の優れているものを◎、僅かに凸凹のあるものを○、平滑性の劣るものを×とした。

(2) 鮮映性

40 DOIメーター(Paul N.Gardner社製)を用い、GM91013に準拠して塗膜の評価を行った。DOI値が90以上100以下のものを鮮映性が優れている塗膜として◎の判定とし、70以上90未満のものを○、70未満を鮮映性の劣っている塗膜として×とした。

(3) 光沢

光沢計での測定(60°グロス)値で示した。

(4) 耐衝撃性試験(デュポン式衝撃性試験)

JIS K5400 6.13.3に従って実施した。ここで採用したおもりの重量は、500gである。評価

50 結果の数値は、塗膜に割れやはがれの発生した落下高さ

で示した。

(5) 密着性

エリクセン試験機にて測定し、塗膜が剥離したときの値(mm)を示した。

(6) 耐溶剤性

キシロールを含浸させたガーゼで、塗膜表面を往復50回擦った後観察を行った。痕跡の無いものを○、僅かに痕跡の付いているものを△、痕跡のあるものを×とした。

(7) 耐擦傷性

塗膜表面を、0.3%のクレンザー懸濁液を用いて、ブラシで摩擦する擦傷試験を行い、該摩擦の前後で光沢値を評価し、光沢保持率を算出した。光沢保持率が60%以上のものを、耐擦傷性がある塗膜として○の判定をし、50~60%を△、40~50%を△、それ以下を擦傷性の無い塗膜として×と判定した。

(8) 耐候性試験

QUVテスターによる4000時間の促進テストを行い、促進テスト前後の塗膜の光沢(60°)を測定し、光沢残存率(%)を求めた。光沢残存率は次式により計算した。

$$\text{光沢残存率(%)} = (\text{促進試験後の } 60^\circ \text{ 光沢度}) \div (\text{促進試験前の } 60^\circ \text{ 光沢度}) \times 100$$

光沢保持率が80%以上のものを○、70~80%のものを△、60~70%のものを△、それ以下のものを×とした。

(9) 粉体塗料の貯蔵安定性試験①(耐ブロッキング性試験)

粉体塗料を、温度40°C、相対湿度90%で14日間貯蔵後のブロッキング状態を目視及び指触で観察した。その結果、全く異常のないものを○、やや劣るものを△、劣るものを×とした。

(10) 粉体塗料の貯蔵安定性試験②(耐固相反応性試験)

粉体塗料を上記条件にて貯蔵後、10mmΦ、0.3gのペレット状粉体塗料を調製し、プレート上に貼着した後、垂直に保ち、140°Cで、30分間、焼付けした際のペレットの垂れ状態を測定した。150mm以上垂れているものを耐固相反応性が優れている粉体塗料として○の判定をし、100~150mmを△、それ以下を×とした。

(11) 塗膜の耐黄変性試験

粉体塗料を白色アクリル系ベースコート上に塗装し、40°Cで、30分間又は150°C、60分間焼き付けをした際の塗膜の黄変状態を、色差計(東京電色(株)製)を用いて、粉体塗装を行っていない白色アクリル系ベースコートに対する色差($\Delta E = \text{デルタ}E$)を算出した。数値が小さい方が塗膜の耐黄変性に対して良好である。

【0096】<実施例1~8、比較例1~13>

10 [粉体塗料の調製] 共重合体成分(A)、硬化剤成分(B)及び硬化触媒成分(C)を表-2及び表-3に示す割合で配合し、成分(A)及び(B)の合計100部に対して、商品名レジミックスRL-4(三井東圧化学株式会社製、低粘度アクリル樹脂、流動調整剤)、商品名チヌビン144(チバガイギー社製、光安定化剤)、ベンゾイン(ワキ防止剤)を各1部ずつ、商品名チヌビン900(チバガイギー社製、紫外線吸収剤)を2部添加し、充分に均一混合させた後、上記混合物を二軸押出機を用いて、60°Cの条件下で溶融混練し、冷却後、粉碎機にて微粉碎して、150メッシュのふるいを通過した区分を回収し、粉体塗料を調製した。

【0097】[下地処理鋼板の調製] 煙酸亜鉛処理を施した0.8mm厚の梨地鋼板に、ポリエステルーメラミン架橋の黒色塗料を20μmの膜厚で塗装し、その後焼付して下地処理鋼板を調製した。

【0098】[テスト板の調製、塗装及び焼付け] 本発明の方法で得た粉体塗料及び比較例で得た粉体塗料を、上記下地処理鋼板上に膜厚が60~70μmになるよう静電塗装し、140°Cで30分間焼き付けを行い、テスト板を得た。

【0099】実施例1~8で形成した粉体塗料及び塗膜の評価を行った結果を表-4、表-6に示す。またこれに関連する比較例1~13で形成した粉体塗料及び塗膜の評価を行った結果を表-5、表-7に示す。

【0100】表-2に示した実施例1~8の粉体塗料は本発明の特許請求の範囲内であり、硬化剤成分(B)の種類や、硬化触媒成分(C)の種類及び重量を変化させた実験であり、これらの結果は優れた塗膜の外観、物性及び耐候性、塗料組成物の優れた貯蔵安定性を示している。

【0101】比較例1、3は硬化触媒を使用しなかった例であり、この場合塗膜の焼き付けが不十分であり塗膜の物性及び耐候性が劣っている。

【0102】比較例1、2は硬化剤として脂肪族2価カルボン酸を使用した例であり、この場合外観及び耐擦傷性が劣っている。

【0103】比較例4はスチレンを含まない共重合体を使用した例であり、この場合塗膜の外観及び塗料の貯蔵安定性が劣っている。

【0104】比較例5は共重合体中にスチレンを過剰に含む場合であるが、この場合塗膜の耐候性が劣っている。

【0105】比較例6は共重合体のグリシジル基が本発明の範囲外の場合で、グリシジル基が少なすぎるので塗膜物性と耐候性が劣っている。

【0106】比較例7は硬化剤として芳香族の酸無水物を使用した例であり、この場合種々の性能が劣っている。

【0107】比較例8、9は硬化触媒として、本発明外

のカルボン酸の金属塩を使用した例であり、この場合塗膜の耐擦傷性及び耐候性が劣っている。

【0108】比較例10、11は硬化触媒として、本発明外のアミン系の化合物やその塩を使用した例であり、この場合は塗料の貯蔵安定性や過熱時の耐黄変性が劣っている。

【0109】比較例12は、テトラベントデシルチタネットを塗料の成分として使用した例であり、塗料の貯蔵*

* 安定性が劣っている。

【0110】比較例13は、硬化触媒として本発明の範囲外であるジブチル錫ジラウレートを硬化触媒として用いた例であり、硬化促進が不十分で耐溶剤性や耐擦傷性が劣っている。

【0111】

【表2】

表-2 実施例1~8における塗料組成

	共重合体 (A)	硬化剤 (B)	触媒 (C)
実施例1	A-1 (67.6)	DDA無水物 (32.4=1.0当量)	SO (0.5)
実施例2	A-1 (67.6)	DDA無水物 (32.4=1.0当量)	SS (0.5)
実施例3	A-1 (69.1)	DDA無水物 (30.9=0.8当量)	SO (0.5)
実施例4	A-2 (73.3)	DDA無水物 (26.7=1.0当量)	SO (0.5)
実施例5	A-1 (67.6)	DDA無水物 (32.4=1.0当量)	SO (0.1)
実施例6	A-1 (67.6)	DDA無水物 (32.4=1.0当量)	SO (1.0)
実施例7	A-1 (71.7)	セバシン酸無水物 (28.3=1.0当量)	SO (0.5)
実施例8	A-1 (71.7)	セバシン酸無水物 (28.3=1.0当量)	SS (0.5)

【凡例】

DDA無水物：ドデカン-2-酸の脱水縮合物

セバシン酸無水物：セバシン酸の脱水縮合物

SO：オクタン酸第一錫塩

SS：ステアリン酸第一錫塩

【0112】

【表3】

21
表-3 比較例1~13における塗料組成

	共重合体 (A)	硬化剤 (B)	触媒 (C)
比較例 1	A-1 (76.8)	DDA (23.2=1.0当量)	
比較例 2	A-1 (76.8)	DDA (23.2=1.0当量)	SO (0.5)
比較例 3	A-1 (67.6)	DDA無水物 (32.4=1.0当量)	
比較例 4	A-3 (67.6)	DDA無水物 (32.4=1.0当量)	SO (0.5)
比較例 5	A-4 (67.6)	DDA無水物 (32.4=1.0当量)	SO (0.5)
比較例 6	A-5 (85.8)	DDA無水物 (14.2=1.0当量)	SO (0.5)
比較例 7	A-1 (74.5)	テレフタル酸無水物 (25.5=1.0当量)	SO (0.5)
比較例 8	A-1 (67.6)	DDA無水物 (32.4=1.0当量)	DSO (0.5)
比較例 9	A-1 (67.6)	DDA無水物 (32.4=1.0当量)	CS (0.5)
比較例 10	A-1 (67.6)	DDA無水物 (32.4=1.0当量)	M-2HT (0.5)
比較例 11	A-1 (67.6)	DDA無水物 (32.4=1.0当量)	DBU-Fa (0.5)
比較例 12	A-1 (67.6)	DDA無水物 (32.4=1.0当量)	TPT (0.5)
比較例 13	A-1 (67.6)	DDA無水物 (32.4=1.0当量)	DTL (0.5)

[凡例]

DDA: ドデカン2酸

DDA無水物: ドデカン2酸の脱水縮合物

テレフタル酸無水物: テレフタル酸の脱水縮合物

SO: オクタン酸第一錫塩

DSO: オクタン酸ナトリウム塩

CS: ステアリン酸カルシウム塩

M-2HT: ARMEEN M-2HT (アミン系触媒、ライオネル株式会社製)

DBU-Fa: DBU半酸塩 (1,8ジアザビシクロ酸[5,4,0]ウンデセン-7と蟻酸から生成するアミン塩)

TPT: テトラペンタデシルチタネート

DTL: ジブチル錫ジラウレート

表-4 実施例1～8における評価結果- (1)

	平滑性	鮮映性	光沢	耐衝撃性	密着性	溶剤性	耐擦傷性
実施例1	◎	◎	9.5	5.0<	8.0<	◎	◎
実施例2	◎	◎	9.3	4.5	8.0<	◎	◎
実施例3	◎	◎	9.6	5.0<	8.0<	◎	◎
実施例4	○	○	8.5	4.5	7.0	◎	◎
実施例5	○	○	8.6	4.5	7.0	◎	◎
実施例6	◎	○	8.5	5.0<	7.0	◎	◎
実施例7	◎	◎	9.6	5.0<	8.0<	◎	◎
実施例8	◎	○	9.0	5.0<	7.5	◎	◎

【0114】

* * 【表5】

表-5 比較例1～13における評価結果- (1)

	平滑性	鮮映性	光沢	耐衝撃性	密着性	溶剤性	耐擦傷性
比較例1	○	◎	9.0	2.0	2.0	×	×
比較例2	△	×	7.6	3.0	4.5	○	△
比較例3	◎	○	8.3	3.0	4.0	×	△
比較例4	○	○	7.8	4.5	8.0<	◎	◎
比較例5	◎	◎	9.2	5.0<	8.0<	◎	◎
比較例6	◎	◎	9.3	<1.5	1.5	×	×
比較例7	×	×	4.5	2.0	2.0	×	×
比較例8	◎	○	8.3	3.0	6.5	×	△
比較例9	◎	○	7.9	4.5	8.0<	×	△
比較例10	◎	△	5.8	3.0	4.0	○	△
比較例11	◎	○	8.5	2.0	3.5	×	△
比較例12	◎	○	8.1	3.0	7.0	○	△
比較例13	◎	○	8.4	3.0	4.0	×	△

【0115】

* * 【表6】

表-6 実施例1～8における評価結果- (2)

耐候性	貯蔵安定性			耐黄変性	(Δ E)
	耐アロッケン 性	耐固相反応 性	通常条件下 140°C, 30分	過熱条件下 150°C, 60分	
実施例1	◎	◎	◎	1.4	1.8
実施例2	◎	◎	◎	1.5	1.9
実施例3	◎	◎	◎	1.3	1.7
実施例4	◎	○	◎	1.3	1.7
実施例5	◎	◎	◎	1.4	1.7
実施例6	○	◎	◎	1.5	1.8
実施例7	◎	◎	◎	1.3	1.5
実施例8	◎	○	◎	1.4	1.8

【0116】

50 【表7】

25
表-7 比較例1～13における評価結果-(2)

	耐候性	貯蔵安定性		耐黄変性 (ΔE)	
		耐アロキング* 性	耐固相反応 性	通常条件下 140°C, 30分	加热条件下 150°C, 60分
比較例1	×	◎	◎	2. 0	2. 8
比較例2	○	○	○	1. 3	1. 7
比較例3	×	○	◎	1. 5	1. 9
比較例4	○	×	×	1. 3	1. 9
比較例5	×	◎	◎	1. 6	2. 2
比較例6	×	○	○	1. 2	1. 6
比較例7	×	◎	○	2. 0	3. 6
比較例8	×	◎	○	1. 3	1. 7
比較例9	×	◎	◎	1. 4	1. 8
比較例10	△	×	×	1. 4	3. 8
比較例11	×	×	×	1. 5	3. 9
比較例12	△	×	×	1. 8	2. 4
比較例13	×	○	○	1. 4	1. 6

【0117】

【発明の効果】本発明によれば、粉体塗料に関する従来技術によっては達成することができた、
 ① 塗膜形成前(貯蔵時)における、優れた安定性、
 ② 塗膜形成時における、優れた低温溶融性／低温硬化性
 ③ 塗膜形成後における、優れた塗膜特性・物性、
 を同時発現することができる熱硬化性粉体塗料組成物を提供できる。

【0118】本発明の熱硬化性粉体塗料組成物は、特に、自動車の車体、及び、自動車部品(アルミホイール、ワイパー、ビラー、ドアハンドル、フェンダー、ボンネット、エアスピライダー、スタビライザー、フロントグリル等)の塗装-特に、上塗り塗装(トップコート)＊

* 一に好適に適用される。

【0119】上記トップコートの塗膜には、
 ① 外観特性(平滑性、鮮映性等)、
 ② 物理特性(耐衝撃性、耐擦傷性、密着性等)、
 ③ 化学特性(耐酸性、耐酸性雨、耐溶剤性、耐ピッチ等)、
 ④ 耐候性や耐紫外線性、
 に關し、厳しい品質を要求されるが、本発明の熱硬化性粉体塗料組成物は、粉体塗料であるにもかかわらず、そのような要求に充分に応えることができる。
 【0120】また、本発明の熱硬化性粉体塗料組成物は、水性下塗り塗料の上に塗装、焼き付けした場合においても、上記の優れた性能を発揮することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.*
 C 08 G 59/36
 59/42
 59/68
 C 09 D 157/06
 (C 08 F 220/12
 220/32
 212/08)

識別記号

F I
 C 08 G 59/36
 59/42
 59/68
 C 09 D 157/06

(72)発明者 松本 剛
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
化学株式会社内

(72)発明者 川崎 栄一
大分県別府市ルミエールの丘 H-88